

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Light filter and process for producing the same

Patent Number: US3920533

Publication date: 1975-11-18

Inventor(s): POMPEI JEAN

Applicant(s): RADIOTECHNIQUE COMPELEC

Requested Patent: DE2417927

Application Number: US19740459827 19740410

Priority Number(s): FR19730013277 19730412

IPC Classification: C23C15/00 ; B29D11/00

EC Classification: C03C17/36, C23C14/08L, C23C14/18

Equivalents: BE813488, FR2320565, GB1419054, IT1009810, JP50052113

Abstract

A light filter is disclosed which is adapted for transmitting luminous energy while reflecting thermal energy. The filter comprises a substrate body having a thin light filtering layer of metal deposited on one surface of the substrate body and a protective film of indium oxide coated on the filtering layer. An improved cathodic spraying process is disclosed for fabricating the light filter, wherein the layers are successively applied by advancing the substrate between first and second target electrodes consisting respectively of gold-based bismuth alloy and indium. The process may be conducted in dry air under reduced pressure.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(10)

Offenlegungsschrift 2417927

(11)

Aktenzeichen: P 24 17 927.9

(21)

Anmeldetag: 11. April 1974

(22)

Offenlegungstag: 31. Oktober 1974

(23)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum:

12. April 1973

(33)

Land:

Frankreich

(31)

Aktenzeichen:

7313277

(54)

Bezeichnung:

Platte mit selektiver Durchsicht und Verfahren zu ihrer Herstellung

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder:

R.T.C. la Radiotechnique-Compelec, Suresnes, Hauts-de-Seine (Frankreich)

Vertreter gem. § 16 PatG: Lewinsky, D., Dipl.-Ing. Dipl. oec. dipl.; Huber, H.J.; Prietsch, R., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt:

Erfinder wird später genannt werden

PATENTANWÄLTE
DIETRICH LEWINSKY
HEINZ-JOACHIM HUBER
REINER PRIETSCH

2417927

11.4.1974
7881-III/He.

R.T.C. La Radiotechnique-Compelec, Suresnes, Rue Carnot 51
(Frankreich)

"Platte mit selektiver Durchsicht und Verfahren zu ihrer
Herstellung"

Priorität vom 12.4.1973 aus der französischen Patent-
anmeldung Nr. 73 13277

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Platte, die für
Lichtenergie des Sonnenspektrums durchsichtig ist und darin
besteht, daß auf mindestens einer ihrer Flächen mindestens
eine dünne, filtrierende Schicht mit metallischen Eigenschaf-
ten niedergeschlagen ist.

Die Erfindung betrifft insbesondere hitzebeständige Glas-
scheiben, auf denen eine dünne Metallschicht, wie z.B. Gold,
Silber oder Kupfer niedergeschlagen ist und die dazu bestimmt
ist, die Wärmestrahlen des infraroten Wellenbereiches zu
reflektieren.

In allen Fällen erstreckt sich die Erfindung auch auf
jede Art von Lichtfilter mit einer dünnen, metallischen
Schicht, und zwar unabhängig von der Zusammensetzung der
durchsichtigen Platte, die die Unterlage, die Oberfläche und
die Dicke dieser Platte bildet.

Der metallische Niederschlag als dünne Schicht, der der

wirksame, selektive Bestandteil der filtrierenden Vorrichtung ist, hat den Nachteil, sehr zerbrechlich zu sein, und zwar entweder mechanisch (das sind mehr oder weniger alle Metalle oder Legierungen auf Glas), oder mechanisch und chemisch (das ist z.B. der Fall bei Kupfer und Silber). Für die bei der Herstellung angewandten Glasscheiben ist der Nachteil der Zerbrechlichkeit noch störender, und zwar deshalb, weil diese Glasscheiben regelmäßig gereinigt werden müssen.

Wenn man nicht weiß, wie man den Niederschlag geeigneter Schmelzüberzüge herstellen soll, der zugleich feuerfest, durchsichtig und völlig an der dünnen, metallischen, darunterliegenden Schicht haften soll, umgeht man die Schwierigkeit, indem man über der Platte, die die dünne, metallische Schicht trägt, eine zweite bloße, durchsichtige Platte anbringt. Dies erlaubt, die genannte dünne, metallische Schicht als eine Art Sandwich zwischen den beiden Platten zu isolieren. Was Glasscheiben und filtrierende Vorrichtungen mit großer Oberfläche betrifft, so sind solche zusammengefügten Platten schwer, keineswegs leicht herzustellen, und sie überschreiten mit wachsender Größe den Preis für die Herstellungskosten.

Indessen wurden Versuche für einen Niederschlag aus Schutzüberzügen für Glasscheiben, z.B. für Überzüge aus Siliciumoxyd oder Siliciumdioxyd, durchgeführt. Diese sollten das Übereinanderlagern von zwei durchsichtigen Platten vermeiden. In der Mehrzahl der Fälle wurde festgestellt, daß eine gute Adhäsion auf der dünnen Metallschicht untergeordnet blieb gegenüber dem Vorhandensein von Zwischenschichten aus verschiedenen Metallen oder Legierungen.

So wird z.B. in der französischen Patentschrift 2 037 986 vorgeschlagen, zwischen die dünne Schicht aus Gold, Silber

oder Kupfer und den oberflächlichen Schutzüberzug aus Glas oder aus Quarz eine Chromschicht einzuschalten, eine weitere Chromschicht auf dem Stoff aus Glas niedergeschlagen wird, um die Adhäsion der dünnen Schicht zu begünstigen. Dabei wird Wert gelegt auf die ausgezeichnete Adhäsion und den Widerstand gegenüber dem Abschaben der Schicht aus Chrom-Gold-Chrom-Glas.

Diese Schicht besitzt auf alle Fälle den Nachteil, daß sie stark absorbierend ist, und zwar auf Grund des Vorhandenseins der beiden Chromschichten.

Im übrigen gelingt die Herstellung auf einer solchen Schicht aus vier aufeinanderfolgenden Stufen nicht ohne Schwierigkeiten, besonders wenn man- wie in der obigen französischen Patentschrift vorgesehen ist - gleichzeitig die Methoden der Kathodenzerstörung und der Verdampfung im Vakuum anwendet, was der Einhaltung verschiedener Arbeitsbedingungen, insbesondere verschiedener Drucke, mit einschließt, je nach den Folgen des Niederschlages. Da es sich übrigens um Gläser von mehreren Quadratmeter Oberfläche handelt, sind die zu überwindenden Schwierigkeiten noch beträchtlich höher.

Die vorliegende Erfindung hat die Herstellung von Platten zum Ziel, die die Lichtstrahlen des solaren Spektrums filtrieren, insbesondere von Gläsern, die die Wärmestrahlen dieses Spektrums reflektieren, und mit einem Schutzüberzug versehen sind, der direkt auf der dünnen, wirksamen Schicht niedergeschlagen ist, einem Überzug, der gegenüber den atmosphärischen, mechanischen und chemischen Agentien widerstandsfähig ist und vollkommen an der genannten dünnen Schicht anliegt.

Die Erfindung zieht besonders die Möglichkeiten der Kathodenzerstäubung für die Herstellung von Schichten in Erwägung, die vollkommen eng aneinander anliegen.

Erfindungsgemäß ist eine Platte, die für Lichtenergie des Sonnen-
spektrums durchlässig ist und auf der auf mindestens einer ih-
rer Flächen mindestens eine dünne, filtrierende Schicht mit
metallischen Eigenschaften niedergeschlagen ist, dadurch beson-
ders bemerkenswert, daß die dünne, filtrierende Schicht mit
einem Häutchen aus Indiumoxyd überzogen ist.

Die Anwendung von Indiumoxyd als Schutzüberzug für die dünne
filtrierende Schicht bringt eine Reihe von Vorteilen.

Bekanntlich ist Indiumoxyd ein Stoff, der praktisch gegenüber
allen chemischen Angriffen beständig ist. Er ist außerdem äußerst
hart und widerstandsfähig gegen Abreibung und kann nicht leicht
geritzt werden. Dieser Stoff stellt also ein besonderes Material
als Schutzüberzug auf Gläsern dar, die mit einer Metallschicht
belegt sind, und zwar selbst bei einer sehr geringen Dicke.

Im übrigen hängt das Indiumoxyd vollkommen auf Gold, auf Silber,
auf Kupfer fest, ohne daß es nötig ist, eine dünne Schicht eines
Verbindungsmaterials dazwischen zu setzen.

Die Anwesenheit des Häutchens aus Indiumoxyd verändert kaum die
Spektralkurve der Übertragung im Sichtbaren der dünnen, darunter-
liegenden Schicht, wo dieses Häutchen sehr wenig dick ist und
die Verhältnisse der Schichtdicke und des genannten Häutchens
genau gewählt werden. Man stellt sogar fest, daß das Reflektions-
vermögen für die infraroten Strahlen mit einem Niederschlag (Gold
+ Indiumoxyd) unverhältnismäßig besser als mit einem Niederschlag
aus Gold allein ist.

Es ist möglich, daß man bei Zunahme der Dicke des Häutchens aus
Indiumoxyd eine Änderung der Übertragungskurve erhält, wie das

bei allen anderen Metalloxyden der Fall ist. Wenn also die dünne Schicht, z.B. aus Gold, ist, kann man je nach der Dicke des Indiumoxydes, eine Übertragungskurve erhalten, die grün allein begünstigt, während das reflektierende Licht vorwiegend rot ist.

Andererseits ist der Niederschlag (Metall + Indiumoxyd) leitend, falls es das Indiumoxyd ist, was man leicht erreichen kann und was gestattet, das Anwendungsgebiet der vorliegenden Erfindung zu erweitern.

Das Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen filtrierenden Vorrichtung, die aus einer dünnen Goldschicht und aus einem oberflächlichen Häutchen aus Indiumoxyd besteht, d.h. ein Verfahren, das ausdrücklich zu der vorliegenden Erfindung gehört, betrifft im wesentlichen die Kathodenzerstäubung.

Aus der französischen Patentschrift 2 054 496 der Anmelderin ist ein Verfahren zum Niederschlagen einer dünnen Goldschicht durch Kathodenzerstäubung einer Scheibe bekannt, auf der Gold in Form einer Verbindung mit Wismut vorhanden ist (Gold: 90 bis 98 % und Wismut: 2 bis 8 %).

Nach dieser Patentschrift besteht das Entladungsgas aus einer Mischung aus Sauerstoff und Stickstoff, oder ganz einfach aus Luft. Die Anmelderin hat beobachtet, daß man einen Niederschlag aus Indiumoxyd durch Kathodenzerstäubung einer Indiumscheibe unter atmosphärischer Luft erhalten kann, und zwar unter den gleichen Betriebsbedingungen wie für die Bildung einer dünnen Goldschicht, wenn man von einer Gold-Wismut-Scheibe ausgeht. Dabei erhält man ein sehr einfaches und sehr schnelles Verfahren zur Herstellung eines Niederschlags aus Gold + Indiumoxyd.

Für die Herstellung von Gläsern, die die Wärmestrahlen reflektieren, genügt es also, in einer Einrichtung für die Kathodenzerstäubung von hinreichender Größe, die bloßen Gläser vor zwei Scheiben vorbeizuführen, die eine aus Gold-Wismut und die andere aus Indium, wobei diese so angeordnet sind, daß die eine der anderen folgt, und zwar in geeigneter Anordnung, je nach der Richtung der Bewegung, die den Gläsern gegeben werden soll. Was die Geschwindigkeit der Verschiebung der Gläser, der Dicke der Scheiben und ihre Anzahl betrifft, so kann man leicht für die gegebenen Entspannungsbedingungen die gewünschte Niederschlagsdicke von jedem der Bestandteile dieses Niederschlages erhalten.

Einer der Vorteile des erfundungsgemäßen Verfahrens besteht in der Leichtigkeit, mit der man die Adhäsion der Goldschicht verstärken kann. Man kann eine Indiumscheibe vor der Gold-Wismut-Scheibe anordnen, um auf dem Glas eine Unterschicht aus Indiumoxyd herzustellen.

Das vorliegende Verfahren erlaubt ebenfalls, leicht ein Vielschichtfilter aus einer Anzahl von elementaren Niederschlägen herzustellen, die von einer Goldschicht gebildet werden, die auf einer Schicht von Indiumoxyd ruhen und von einer oberflächlichen Schicht von Indiumoxyd geschützt werden.

Die Verfahrensbedingungen sind für jedes der Metalle -Gold oder Indium- die gleichen. Es genügt, eine hinreichende Anzahl von Scheiben vorzusehen.

Selbstverständlich betrifft die vorliegende Erfindung in gleicher Weise die durchsichtigen Platten mit einer Unterschicht von Indiumoxyd, das unter der filtrierenden Schicht von Gold ange-

ordnet ist, die selbst von einem Häutchen aus Indiumoxyd überzogen ist, und ebenso die durchsichtigen Platten mit einer Vielzahl von elementaren Niederschlägen aus Gold und Indiumoxyd, die unter einem oberflächlichen Häutchen aus Indiumoxyd angebracht sind.

In dem Falle, wo die dünne, wirksame Schicht aus Silber oder aus Kupfer besteht, ist die Inbetriebnahme schwieriger, da diese Metalle oxydierbar sind. Das erfordert grundsätzlich die Anwendung einer Atmosphäre, die sich beim Niederschlag der dünnen, metallischen Schicht neutral verhält. Was die Anwendung von Silber betrifft, so arbeitet man vorteilhaft durch Zerstäubung einer Scheibe, die aus einer Legierung aus etwa 95 bis 98 % Silber und z.B. aus Wismut oder Zinn im Verhältnis von 2 bis 5 % besteht, wobei man eine Methode anwendet, die derjenigen nachgebildet ist, die man für einen Niederschlag aus Gold anwendet, wenn man von einer Scheibe ausgeht, die aus einer Legierung aus Gold-Wismut besteht, so wie sie in der oben genannten Patentschrift 2 054 496 beschrieben ist.

Wenn die Scheibe z.B. aus Silber-Wismut besteht, soll die Ausgangsatmosphäre in dem Zerstäubungsraum aus Argon bestehen, dem in sehr geringen Mengen Sauerstoff zugesetzt ist (Restsauerstoff, der in dem Raum in adsorbiertter Form anwesend ist). Der Sauerstoff verbindet sich mit Wismut und bildet auf dem Stoff eine Schicht aus Wismuttrioxyd, die die Hemmschicht bildet. Da der Sauerstoff völlig absorbiert wird, bildet sich dann der Übergang des Silbers der Scheibe auf dem Stoff.

Der Niederschlag, der einem Häutchen aus Indiumoxyd folgt, bewirkt eine Anreicherung der Raumatmosphäre an Stickstoff, sobald die Dicke des dünnen aktiven Niederschlages für ausreichend angesehen wird.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Struktur des Niederschlages (Metall-Metalloxyd) oder (Metalloxyd-Metall-Metalloxyd) schon für die Herstellung von Gläsern angewendet wurde, die die infraroten Strahlen reflektieren. Eine solche Struktur wird z.B. in der französischen Patentschrift 1 513 724 beschrieben. Aber man muß auch bemerken, daß einerseits die in dieser Patentschrift vorgeschlagenen Strukturen nur zum Ziel haben, die Spektralkurven der Niederschläge zu ändern, andererseits daß bei der Anwendung von Indiumoxyd als oberflächlicher Schutzüberzug auf einer Metallschicht offenbar nicht vorhergesehen werden konnte, bis dann aufgrund der Erkenntnis der Anmelderin klar wurde, daß die Niederschläge verschiedener Oxyde, die hauptsächlich durch Verdampfung im Vakuum oder auf chemischem Wege oder auch durch Kathodenerstäubung von Oxydscheiben bei hoher Frequenz angewandt wurden, eine mittelmäßige Adhäsion besitzen und wenig widerstandsfähig und häufig durchlässig sind.

Die folgende Beschreibung mit den beigefügten Zeichnungen, die keine Beschränkungen der vorliegenden Erfindung bedeuten, lassen erkennen, wie die Erfindung durchgeführt werden kann.

Die Figuren 1 und 2 sind schematische Darstellungen von Platten mit selektiver Durchsicht - im Querschnitt -, die eine oberflächliche Schutzschicht von Indiumoxyd gemäß der vorliegenden Erfindung darstellen.

Die Figur 3 ist eine Vergleichskurve, die das Reflexionsvermögen zeigt, und zwar in Prozent des gesamten erhaltenen Lichts von einem metallischen Niederschlag aus Gold allein und von einem Niederschlag aus Gold, der zwischen zwei Häutchen aus Indiumoxyd als Funktion der Wellenlänge der einfallenden Strahlung eingeschlossen ist.

Die durchsichtige Platte, die auf den Figuren 1 und 2 mit 10 be-

zeichnet ist, besteht aus einem dielektrischen Material. Bei der Herstellung von Gläsern, die infrarote Strahlen reflektieren, besteht dieses Material aus Glas. Aber natürlich kann die Erfindung auf jeden dielektrischen Stoff angewandt werden, vorausgesetzt, daß der genannte Stoff die erforderliche Eigenschaft hat, um ohne mechanische oder chemische Umwandlung die Wirkung des elektronischen und ionischen Bombardement zu unterstützen, das er im Raum der Kathodenerstäubung aushalten muß.

Auf der oberen Oberfläche 10 A der Platte 10 hat man nach und nach eine Unterschicht von Wismuttrioxyd 11 anwachsen lassen, eine Schicht aus reinem Gold 12 und ein Schutzhäutchen 13 aus Indiumoxyd.

Das Anwachsen dieses Überzuges wurde durch Kathodenerstäubung erhalten. Diese wurde in einer Zerstäubungsvorrichtung durchgeführt, zuerst zwischen einer Scheibenelektrode, deren Oberfläche mit einer Schicht einer Legierung aus Gold-Wismut bedeckt war, und einer Sammelelektrode, die die Platte 10 stützte, darauf zwischen einer zweiten Scheibe, deren Oberfläche mit einer Schicht aus Indium bedeckt war, und der genannten Empfangselektrode. Der gesamte Überzug war in einem einzigen Arbeitsgang gebildet worden, d.h. ohne den Raum der Zerstäubung zu öffnen und ohne die zuvor bestimmten Arbeitsbedingungen zu ändern.

Wenn es sich um Platten großen Formates handelt, ist es vorteilhaft, die Empfangselektrode und die Platte 10 mit regelmäßiger Geschwindigkeit fortzubewegen und sie vor den Scheibenelektroden vorbeizuführen, die hintereinander angeordnet sind. Es ist bekannt, daß Zerstäubungsvorrichtungen, die für die Sicherstellung solcher Verschiebungen ausgerüstet sind, bereits in den oben angeführten Anmeldungen beschrieben wurden.

Die Abmessungen des Zerstäubungsraumes sowie diejenigen der Elemente, den er schützt, müssen den zu bedeckenden Platten angepaßt werden, aber der Oberflächenfaktor ist keine empfindliche Größe, der auf die Entladungsbedingungen einen wesentlichen Einfluß hat.

Der Abstand zwischen den Scheibenelektroden und der Sammelelektrode ist der gleiche, unabhängig von der Art der Scheibe. Die Zerstäubung der Scheiben aus Gold-Wismut und Indium findet gleichzeitig statt. Man muß auf alle Fälle einen geringen Abstand zwischen den beiden Scheiben einhalten, der mindestens gleich dem Abstand ist, der die beiden Scheiben von der Sammelelektrode trennt, um mindestens zwischen diesem eine Schirmelektrode anzubringen, die mit der Einrichtung verbunden ist.

Der Druck in dem Raum wird eingestellt und bei einem Wert von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr (10^{-2} bis 10^{-3} Torr) aufrechterhalten, wobei die Entspannungsatmosphäre trockene Luft ist. Die Spannung der Stromversorgung beträgt etwa 3000 Volt (2000 bis 4000 Volt) Gleichstrom, was den Durchgang eines Stromes von einer Dichte von $0,25 \text{ m A}$ ($0,2$ bis $0,3 \text{ m A}$) pro cm^2 Scheibe für eine Elektrodenentfernung Scheibe - Sammelelektrode in der Größenordnung von 60 mm (50 bis 70 mm) bewirkt. Die Stromdichten sind merklich gleich, ob die Scheibenelektrode nun Gold-Wismut oder Indium ist.

Wie in der oben angeführten französischen Patentschrift 2 054 496 der Anmelderin dargelegt wurde, bildet sich auf der Platte 10 während der ersten Zeit der Zerstäubung der Scheibenelektrode aus Gold-Wismut eine Verbindungsschicht 11 aus Wismuttrioxyd, wonach dann die Goldschicht 12 wächst.

Auf der dünnen Goldschicht 12 schlägt sich schließlich das oberflächliche Häutchen 13 aus Indiumoxyd nieder.

Es ist bekannt, einen Niederschlag aus Indiumoxyd durch Kathodenzerstäubung einer Indiumscheibe unter einer Atmosphäre herzustellen, die Sauerstoff enthält (siehe z.B. die französische Patentschrift 2 091 956, die auf einer amerikanischen Priorität beruht). Es muß jedoch bemerkt werden, daß in dem bis dahin beschriebenen Verfahren die angewandte Menge an Sauerstoff dosiert war, während bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine Dosierung erforderlich ist, da die Atmosphäre ganz einfach aus Luft gebildet wird.

Die verschiedenen, auf der Platte 10 aufgebrachten Niederschläge können verschiedene Dicken haben, und zwar je nach den Verweilzeiten vor jeder der beiden Scheiben Gold-Wismut und Indium sowie je nach der Beförderungsgeschwindigkeit der Platte 10 und der Größe der Scheiben, die parallel zur Bewegungsrichtung bei beweglichen Sammelelektroden erfolgt.

Für Gläser, die die infraroten Strahlen reflektieren, ist die mittlere Dicke der dünnen Schicht aus Gold 12 vorteilhaft $1,5 \cdot 10^{-2}$ Mikrometer (10^{-2} bis $2 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$), während das Häutchen aus Indiumoxyd 13 eine mittlere Dicke von 10^{-1} Mikrometer ($5 \cdot 10^{-2}$ bis $3 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$) hat, wobei die Verbindungsschicht 11 in allen Fällen eine mittlere Dicke von 10^{-3} Mikrometer ($5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$) besitzt.

Die Durchführung der Kathodenzerstäubung, die erlaubt, einen Überzug mit den oben genannten Abmessungen herzustellen, geschieht äußerst rasch - in der Größenordnung von 2 bis 2 min bis 2 min 30 sek- und diese Geschwindigkeit stellt für die industrielle Fertigung einen gewissen Vorteil dar. Andererseits ist es beachtlich, daß der Druck, bei dem die Zerstäubung durchgeführt wird, und die Zusammensetzung der Atmosphäre vom Anfang bis zum Ende des Verfahrens unverändert bleiben.

Im übrigen wird der Druck, bei dem die Entspannung durchgeführt wird, verhältnismäßig hoch. Er wird viel schneller erreicht als ein Druck in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-6} Torr, der für die Verdampfung erforderlich ist, besonders wenn die Arbeitsverhältnisse geräumig sein müssen.

Wenn Gold durch Silber ersetzt wird, vollzieht sich der Arbeitsgang weniger rasch. Die beiden Herstellungen des Niederschlages der dünnen Silberschicht und des Häutchens aus Indiumoxyd müssen auseinander gehalten werden, da die Entladungsatmosphäre für jedes dieser Verfahren verschieden ist.

Für Silber arbeitet man z.B. mit einer Scheibe aus einer Legierung von Silber (95 bis 98 %) und Wismut (2 bis 5 %). Die Atmosphäre ist ein neutrales Gas, vorzugsweise Argon. Die anderen Parameter sind praktisch die gleichen wie diejenigen für Gold, so wie sie oben angegeben werden (Spannung der Stromversorgung etwa 3000 Volt (2000 bis 4000 Volt), Abstand zwischen den Elektroden 60 mm (50 bis 70 mm), Druck $5 \cdot 10^{-3}$ Torr (10^{-2} bis 10^{-3} Torr).

Am Anfang bildet sich auf der Platte 10 eine Verbindungs- schicht 11 aus Wismuttrioxyd, das aus der Verbindung von Wismutteilchen mit dem Restsauerstoff entsteht, der noch in dem Raum in adsorbiertter Form vorhanden ist. Dann wächst auf der Schicht 11 die dünne Schicht 12 aus reinem Silber. Der Vorgang des Wachsens der gesamten Schicht 11 aus Wismuttrioxyd und der dünnen Schicht 12 aus Silber ist praktisch mit dem der gesamten Schicht 11 aus Wismuttrioxyd und einer dünnen Schicht 12 aus Gold vergleichbar. Das Ergebnis ist analog bei den Scheiben, die aus Legierungen verschiedener Zusammensetzung mit sehr überwiegenderem Silbergehalt bestehen, wobei das legier-

te Metall eine molekulare Masse haben muß, die größer als die von Silber ist. Man könnte z.B. eine Legierung aus Silber (95 bis 98 %) und Zinn (2 bis 5 %) anwenden.

In einem zweiten Schritt, nachdem der Niederschlag der Silberschicht 12 abgeschlossen ist, gibt man in dem Raum eine Mischung aus Argon mit 94 Vol% (93,5 bis 94,5 %) und Sauerstoff mit 6 Vol% (5,5 bis 6,5 %), wobei man den Druck bei $10^{-2} / 10^{-3}$ Torr hält, und man beginnt mit der Entladung auf der Indiumscheibe. Es bildet sich dann das Häutchen 13 aus Indiumoxyd. Im Augenblick, wo Sauerstoff in den Raum geführt wird, kann man rasch mit der Entladung auf der Indiumscheibe beginnen, um zu vermeiden, daß die Schicht 12 aus frisch niedergeschlagenem Silber sich zu oxydieren beginnt.

Die durch die Erfindung angebotenen Möglichkeiten können natürlich auf Niederschläge mit vielen Schichten erweitert werden, wo bei der endgültige Niederschlag auf alle Fälle ein Häutchen aus Indiumoxyd darstellt, das die Rolle eines Schutzes erfüllt.

Wenn die dünne metallische Schicht aus Gold besteht, kann man eine Struktur annehmen, wie sie in der Figur 2 dargestellt ist, wo der dünne Goldniederschlag 23 ein Sandwich zwischen zwei Niederschlägen aus Iniumoxyd darstellt: eine Unterschicht 21, die mit der Schicht 22 aus Wismuttrioxyd die Verbindung zwischen der Schicht 23 und der durchsichtigen Platte 10 sowie ein oberflächliches Häutchen 24 bildet und verstärkt.

Die Erzielung einer solchen Struktur durch die im Vorliegenden beschriebene gleichzeitige Zerstäubung von Scheiben aus Gold-Wismut und Indium erforderlich lediglich gegenüber der Sammellektrode, die die Platte 10 trägt, zuerst eine Scheibenelektrode

aus Indium, alsdann eine Scheibenelektrode aus Gold-Wismut und schließlich eine zweite Scheibenelektrode aus Indium vorzusehen, wobei diese Scheiben durch eine Entfernung von 50 bis 70 mm getrennt sind. Die Gesamtheit der Schicht 21-22-23-24, wo die Niederschläge eine Dicke von

$5 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-1}$ μm (vorzugsweise 10^{-1} μm) für den
Niederschlag 21

$5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ μm (vorzugsweise 10^{-3} μm) für den
Niederschlag 22

10^{-2} bis $2 \cdot 10^{-2}$ μm (vorzugsweise $1,5 \cdot 10^{-2}$ μm) für den
Niederschlag 23

$5 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-1}$ μm (vorzugsweise 10^{-1} μm) für den
Niederschlag 24

besitzen, haben interessante Eigenschaften hinsichtlich des Reflexionsvermögens bei infraroten Strahlen gezeigt.

Die Kurve der Figur 3 vergleicht die Leistungen hinsichtlich des Reflexionsvermögens zwischen einem reflektierenden Glas mit einer dünnen Schicht aus Gold-Wismuttrioxyd von einer Gesamtdicke von $1,5 \cdot 10^{-2}$ μm (Kurve A) und einem anderen Glas des gleichen Überzuges, so wie er für die Figur 2 beschrieben wurde.

Man stellt fest, daß die Übertragung im Sichtbaren für die Kurve B besser ist (nur 6 % des einfallenden Lichtes wird für die Wellenlängen zwischen 0,400 und 0,520 μm reflektiert) als für die Kurve A (die mittlere reflektierte Menge liegt in der Größenordnung von 40 %) und daß das Reflexionsvermögen in der Nähe des Infrarot deutlich durch die Zugabe von Indiumoxyd verbessert wird (die reflektierte Menge erreicht 80 %, sobald man die Wellenlänge von 0,7 μm überschreitet, während für das gleiche Gebiet des Spektrums die reflektierte Menge nur 65 % Gold allein beträgt.

Eine Niederschlagszusammensetzung-wie die in den Figuren 1 und 2 beschriebene- besitzt eine gewisse elektrische Leitfähigkeit. Man muß darauf hinweisen, daß diese elektrische Leitfähigkeit verbessert werden kann, wenn man die Scheibe aus reinem Indium durch eine Legierung aus Indium (79,5 bis 80,5 %) und Zinn (19,5 bis 20,5 % ersetzt, wobei die Bedingungen der Entladung im übrigen die gleichen bleiben. Die optischen Eigenschaften der Niederschlagszusammensetzung sind im wesentlichen vergleichbar, ob die Scheibe nun aus Indium oder aus Indium + Zinn besteht. Auf alle Fälle erniedrigt die Gegenwart von Zinn leicht den Refraktionsindex.

16

PATENTANWÄLTE
DIETRICH LEWINSKY
HEINZ-JOACHIM HÜTER
REINER PRIETSCH

2417927

11.4.1974
7881-III/He.

R.T.C. La Radiotechnique-Compelec, Suresnes, Rue Carnot 51
(Frankreich)

Patentansprüche:

1. Platte, die für Lichtenergie des Sonnenspektrums durchsichtig ist und darin besteht, daß auf mindestens einer ihrer Flächen mindestens eine dünne, filtrierende Schicht aus Gold niedergeschlagen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte dünne filtrierende Schicht aus Gold mit einem Häutchen aus Indiumoxyd überzogen ist.
2. Durchsichtige Platte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der dünnen,filtrierenden Schicht etwa $1,5 \cdot 10^{-2}$ Mikrometer (10^{-2} bis $2 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$) und die Dicke des Häutchens aus Indiumoxyd etwa 10^{-1} Mikrometer ($5 \cdot 10^{-2}$ bis $3 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$) beträgt.
3. Durchsichtige Platte nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß unter der dünnen, filtrierenden Schicht aus Gold eine Unterschicht aus Indiumoxyd vorhanden ist.
4. Durchsichtige Platte nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterschicht aus Indiumoxyd eine Dicke von 10^{-1} Mikrometer ($5 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$) hat, die dünne, filtrierende Schicht aus Gold eine Dicke von $1,5 \cdot 10^{-2}$ Mikrometer (10^{-2} bis $2 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$) und das Oberflächenhäutchen aus Indiumoxyd eine Dicke von 10^{-1} Mikrometer ($5 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$) hat.

- 2 -

A

5. Durchsichtige Platte nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß unter dem Häutchen aus Indiumoxyd mindestens zwei übereinanderliegende, elementare Niederschläge vorhanden sind, die aus einer Goldschicht gebildet werden, die auf einer Schicht aus Indiumoxyd ruht.
6. Verfahren zur Herstellung des Überzuges für eine durchsichtige Platte nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Kathodenzerstäubung in einer Vorrichtung aus mindestens einer ersten Scheibenelektrode aus einer Legierung aus Gold (90 bis 98%) und aus Wismut (2 bis 10%) und aus mindestens einer zweiten Scheibenelektrode aus Indium, einer Sammellektrode, die die zu überziehende Platte trägt, dadurch gekennzeichnet, daß die Sammellektrode hintereinander vor jeder der Scheibenelektroden angeordnet ist, daß die Oberflächen gegenüber den verschiedenen Scheibenelektroden und der Sammellektrode 60 mm (50 bis 70 mm) entfernt sind, daß die Potentialdifferenz zwischen den genannten Scheibenelektroden und der genannten Sammellektrode auf 3000 Volt ^{fest} Gleichstrom/gesetzt ist (2000 bis 4000 Volt) und daß der Druck in dem Raum auf einen Wert von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr (10^{-2} bis 10^{-3} Torr) eingestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Entspannungsatmosphäre durch trockene Luft eingestellt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, wonach die Sammellektrode, die die genannte Platte trägt, hintereinander und regelmäßig vor jeder der Scheibenelektroden vorbeizieht, die hintereinander aufgestellt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Entspannung gleichzeitig auf den Scheiben aus Gold-Wismut und Indium unterhalten wird, und daß aus diesem Grunde die Niederschläge aus Gold und aus Indiumoxyd hintereinander und ohne Unterbrechung der Entladung hergestellt werden.

A2

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Raum, der die genannten Scheiben voneinander trennt, mindestens gleich der Entfernung ist, die diese letzteren von der Empfangselektrode trennt.
10. Verfahren nach Anspruch 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Indium der Scheibenelektroden mit Zinn in Mengen von 79,5 bis 80,5 Indium und von 19,5 bis 20,5 Gew.% legiert ist.

32b 17-06

AT: 11.04.74 OT: 31.10.74

-19-

2417927

Fig.1.

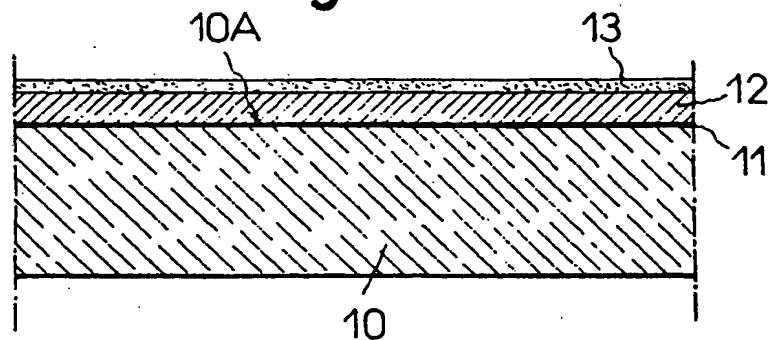


Fig.2.

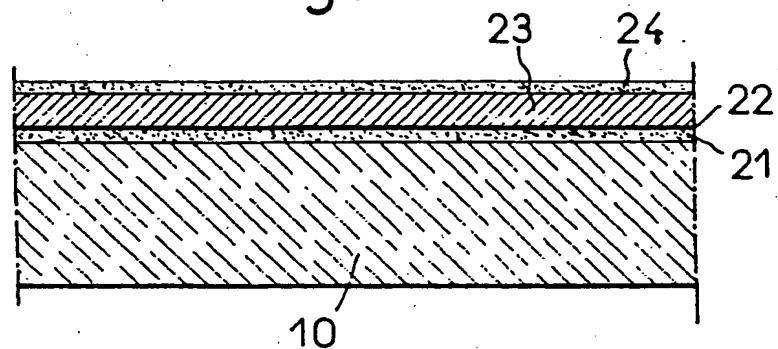
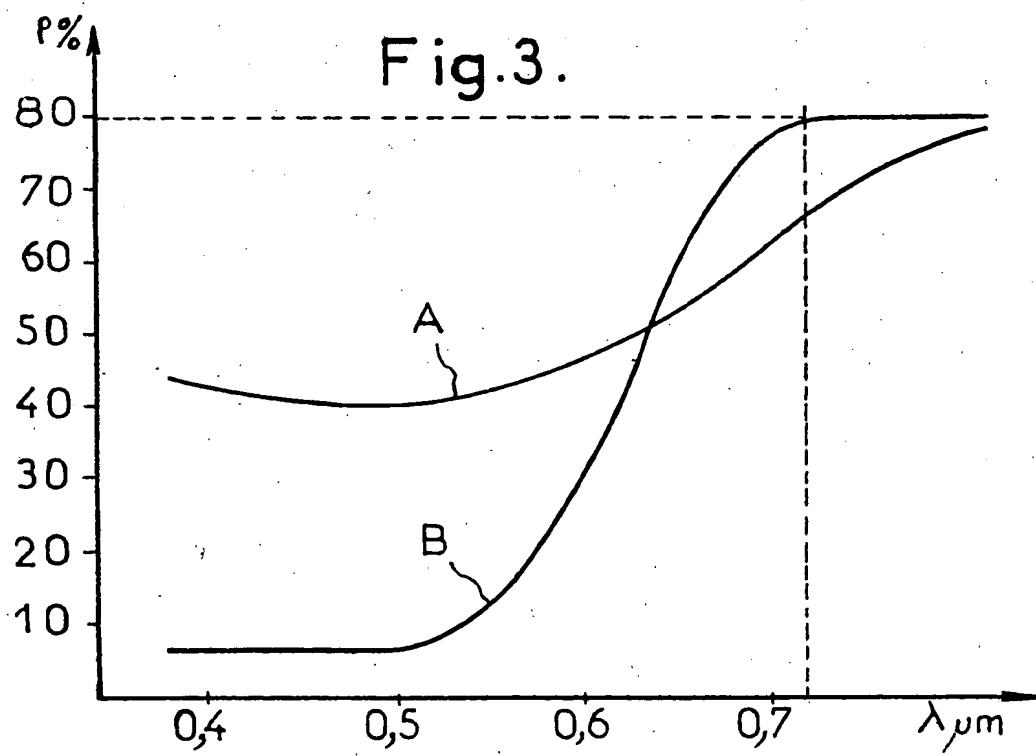


Fig.3.



409844/0912